图1 (网络版彩色)单壁碳纳米管的几何结构

(a) 几何结构及其与电子结构的对应关系图, 虚线表示石墨烯卷成(7,3)管后的2条边^[4]; (b) 手性指数相同的单壁碳纳米管对映异构体示意图^[5]

量子化. 因此石墨烯色散关系的二维曲面投影形成的一维曲线就是单壁碳纳米管的色散关系, 如图2所示. 当构成曲线的平面垂直切割石墨烯的布里渊区时, 产生的切割线与石墨烯的狄拉克点的相对位置直接决定了单壁碳纳米管的导电属性. 当切割线完全通过狄拉克点时, 单壁碳纳米管的带隙为零, 导电属性为金属性; 当切割线部分通过狄拉克点时, 单壁碳纳米管的带隙比较小, 导电属性为半导体性, 但是室温下表现为金属性; 当切割线不通过狄拉克点时, 单壁碳纳米管的带隙比较大, 导电属性为半导体性. 因为半金属性管在室温下呈现金属性, 通常将金属性管和半金属性管统称为金属性管. 单壁碳纳米管

的几何结构和电子结构是相互关联的, 当 $n-m=3q$ (q 为正整数) 时, 单壁碳纳米管为小带隙的半导体, 被称为半金属性管; 当 $n-m=0$ 时, 单壁碳纳米管的带隙为零, 被称为金属性管; 当 $n-m=3q\pm 1$ (q 为整数) 时, 单壁碳纳米管的带隙较大, 被称为半导体性管.

单壁碳纳米管在纳电子器件、能源、医药等方面的应用需要不同结构的单壁碳纳米管. 为了获得特定结构的单壁碳纳米管, 研究人员提出了2种思路: (1) 直接生长分离法; (2) 生长后处理分离法. 本文讨论的是生长后处理分离法, 按分离时单壁碳纳米管所处的状态将生长后分离方法分为2个大类: (1) 液相中单壁碳纳米管的分离方法; (2) 基底表面单壁

图2 单壁碳纳米管的电子结构

(a) (5,5); (b) (7,1); (c) (8,0). 碳管 K 矢与石墨烯布里渊区的关系(上)及相应的态密度图(下)

碳纳米管阵列的分离方法. 液相中单壁碳纳米管的分离方法包括梯度密度超速离心分离法(density gradient ultracentrifugation)、共价修饰分离法、非共价修饰分离法、电泳分离法、色谱分离法、场流分离法和萃取分离法. 基底表面单壁碳纳米管阵列的分离方法包括刻蚀分离法及胶带法和洗涤法. 单壁碳纳米管的分离分为 5 个层次: (a) 长度分离, l 一致; (b) 导电属性分离, 电子结构类似; (c) 管径分离, d 一致; (d) 手性分离, (n,m) 值一致; (e) 对映体分离, 对称性一致. 不同的分离方法实现的分离层次不同, 侧重的分离层次也不同. 分离方法和分离层次的对应关系如表 1 所示. 下面将从分离方法和分离层次 2 个角度介绍目前单壁碳纳米管分离领域的整体状况, 并阐述不同分离方法的分离原理和优缺点.

1 液相中单壁碳纳米管的分离方法

1.1 梯度密度超速离心分离法

梯度密度超速离心分离法是在超速离心条件下利用密度差异分离混合物的方法. 该方法的原理是在超速离心场和非均匀的梯度密度介质中, 待分离物质由于密度差异在与其密度相近的介质层中达到受力平衡, 从而在密度不同的介质层中实现分离. 单壁碳纳米管的本质密度只和管径有关, 管径越大密度越小. 但是在液相中情况变得复杂, 单壁碳纳米管的内部可能被分子填充^[6], 外壁可能吸附不同的分子, 并且分子在管壁的分布会因分子种类的不同而变化. 这些情况都会影响单壁碳纳米管的密度, 研究人员通过调控这些影响因素就能实现单壁碳纳米管不同

层次的分离.

在管径分离方面, 2005 年 Arnold 等人^[7]首次报道了梯度密度超速离心分离法实现单壁碳纳米管的管径分离. 他们用不同碱基序列的单链 DNA 作为分散剂, 碘克沙醇作为梯度密度介质, 在密度为 $1.11\sim 1.17\text{ g cm}^{-3}$ 的介质层中获得了不同管径的单壁碳纳米管, 介质层中单壁碳纳米管的管径从上往下逐渐增大, 说明管径大的单壁碳纳米管密度大. Loiseau 等人^[8]用高分辨透射电子显微镜分析了管径分离的效果, 发现离心管上部的介质层中管径分离效果更好. 在导电属性分离方面, 由于管径对单壁碳纳米管密度影响很大, 通常导电属性分离会伴随着管径分离. Arnold 等人^[9]用表面活性剂 SDS(sodium dodecyl sulfate), SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate)和 SC(sodium cholate)分别作为分散剂, 它们的分离结果如图 3 所示, 其中 SC 的分离效果最好. 通过两种表面活性剂协同分散并调节介质的 pH 还获得管径分布很窄的金属性管和半导体性管. Antaris 等人^[10]尝试 Pluronic 和 Tetronic 两类嵌段共聚物作为分散剂时, 发现 Pluronic F68 对半导体性管有很强的亲和性, 可以获得纯度高达 99%的半导体性管, X 型的 Tetronic 1107 对金属性管亲和性较强, 可获得纯度达到 74%的金属性管. Ye 等人^[11]将密度均匀分布的碘克沙醇作为起始分离介质, 获得了纯度为 90%的金属性管和纯度为 98%的半导体性管. 在长度分离方面, Fagan 等人^[12]报道在超高速离心的非平衡状态下, 单壁碳纳米管的动力学行为与其长度有关. 当溶液密度和单壁碳纳米管的平均密度差远大于单壁碳纳米管平均密度与某种特殊手性单壁碳纳米管的密度差时, 单壁碳纳米管的运动速度与长度成正比, 长单壁碳纳米管分布在离心管的最上端. 在手性分离方面, Green 等人^[13]报道了用三步正交迭代梯度密度超速离心分离获得了(6,5)和(9,1)管总含量超过 97%的半导体性管. 具体步骤是先用 1:9(质量比)的 SDS/SC 分散剂进行管径分离, 再将获得的小管径单壁碳纳米管在相同条件下进行导电属性分离, 最后将获得的小管径半导体性管在 3:2(质量比)的 SDS/SC 分散剂条件下除去剩余的金属性管. 在对映异构体分离方面, 研究人员用手性表面活性剂 SC 作为分散剂, 利用 SC 与左旋和右旋单壁碳纳米管亲和性能不同导致的密度差异, 实现了多种手性的单壁碳纳米管对映异构体的分离.

表 1 分离方法和分离层次的对应关系*

分离方法	目前可及分离层次	侧重的分离层次
度密度超速离心法	(a)(b)(c)(d)(e)	(b)(c)(d)
共价修饰分离法	(b)(c)	(b)(c)
非共价修饰分离法	(b)(c)(d)(e)	(b)(d)(e)
电泳分离法	(a)(b)	(b)
色谱分离法	(a)(b)(c)(d)	(a)(b)(c)(d)
场流分离法	(a)	(a)
萃取分离法	(a)(b)(d)	(b)(d)
刻蚀分离法	(b)	(b)
基于电流热效应分离法	(b)	(b)
胶带和洗涤法	(b)	(b)

*, (a) 长度分离; (b) 导电属性分离; (c) 管径分离; (d) 手性分离; (e) 对映体分离

图3 (网络版彩色)梯度密度超速离心分离法分离的单壁碳纳米管和对应的吸收光谱图^[9]

(a) SC 作为分散剂; (b) SDBS 作为分散剂; (c) SDS 作为分散剂

梯度密度超速离心分离单壁碳纳米管的影响因素主要包括梯度密度介质的种类和密度分布、盐浓度、离心转速、离心时间和离心温度。碘克沙醇作为常用的梯度密度介质有 2 点不足: (1) 含有碘原子容易作为电子受体对单壁碳纳米管掺杂; (2) 分子量大导致吸附在单壁碳纳米管上难以除去。Miyata 等人^[14]尝试用蔗糖分子取代碘克沙醇, 在一定程度克服了这 2 个缺点并获得纯度为 69% 的金属性管和纯度为 95% 的半导体性管。通常介质层的梯度密度在离心过程中是线性分布的, 然而 Ghosh 等人^[15]报道了梯度密度非线性分布的介质层具有更好的手性分离效果, 他们用非线性梯度密度介质获得了 10 种高含量的手性单壁碳纳米管, 进一步调制还实现了其中 7 种手性单壁碳纳米管的对映体分离。盐浓度影响表面活性剂在溶液中的行为。例如 1.25% 的 SDS 分散单壁碳纳米管时^[16], 加入氯化钠可以降低单壁碳纳米管表面 SDS 分子间的静电排斥作用, 使得金属性管表面的 SDS 覆盖度增加, 显著提高了分离效率。离心转速、时间和温度对分离效果的影响表现为分离效果随着它们的变化存在最优值。

梯度密度超速离心分离法可以实现 5 个层次单壁碳纳米管分离, 分离效果好, 可以实现宏量分离, 用该方法获得的金属性管已经制备了性能很好的透明导电薄膜^[17]。但是该方法获得的单壁碳纳米管表面吸附的各类分子难以除去, 分离过程损失的单壁碳纳米管较多, 同时由于超高速离心过程耗能大, 离心时间长, 分层抽取工艺较为复杂, 导致成本很高。

1.2 共价修饰分离法

单壁碳纳米管化学活性的影响因素有 3 个: (1) 单壁碳纳米管的管径。管径越小, 单壁碳纳米管的反

应活性越高; (2) 单壁碳纳米管管壁的缺陷密度。不同方法合成的单壁碳纳米管缺陷密度不同, 反应活性存在差异; (3) 单壁碳纳米管的电子结构。金属性管费米能级处的电子态密度大于半导体性管, 导致金属性管的化学活性一般大于半导体性管。化学活性的差异是共价修饰分离单壁碳纳米管的基础。

在管径分离方面, 根据化学活性的规律, 管径越小化学活性越高, 通常分离获得的是管径较大的单壁碳纳米管。目前用于管径分离的分子主要是强氧化剂, 如硝酸、氧气、臭氧、过氧化氢等。2000 年 Nagasawa 等人^[18]就发现了硝酸在氧气存在下与单壁碳纳米管的反应具有管径选择性, 管径较小的单壁碳纳米管反应速率更快。Zhou 等人^[19]随后报道了空气中氧气与单壁碳纳米管的反应, 其中小管径单壁碳纳米管优先反应。Banerjee 等人^[20]报道了小管径单壁碳纳米管与臭氧优先反应获得了大管径单壁碳纳米管。除此之外, 锂蒸气与单壁碳纳米管在真空条件下反应, 管径小于 1 nm 的单壁碳纳米管转化为锂的碳化物^[21]。Müller 等人^[22]还报道了单壁碳纳米管在 Birch 烷基化反应中小管径单壁碳纳米管优先反应。这些反应的管径选择性都能一定程度实现管径分离, 但总体来说获得的单壁碳纳米管管径分布仍然太宽, 并且氧化反应容易在单壁碳纳米管管壁产生缺陷。

在导电属性分离方面, 根据化学活性规律, 金属性管的反应活性高, 通常分离获得的是半导体性管。为了实现导电属性的分离, 减弱管径对化学活性的影响是关键, 这是通过选择合适的分子来实现。重氮盐类分子被证明是目前最好的导电属性分离试剂, 几乎能够完全分离金属性管和半导体性管。2003 年 Strano 等人^[23]报道重氮盐四氟硼酸化 4-氯重氮苯 (4-chlorobenzenediazonium tetrafluoroborate) 可以实现

图 4 重氮盐分离单壁碳纳米管示意图

(a) 重氮盐从单壁碳纳米管获得电子^[23]; (b) 金属性管和半导体性管费米能级处的态密度; (c) 已经反应的单壁碳纳米管可以作为局域化的自由基阳离子, DOS(density of states)为态密度

单壁碳纳米管的导电属性分离, 反应过程和原理如图 4 所示, 金属性管费米能级处的态密度高于半导体性管, 重氮盐容易从金属性管得到电子, 这使得金属性管化学活性远大于半导体性管. 该反应被发现后, 研究人员还探索了很多含有不同取代基的重氮盐的导电属性分离效果. 除了重氮盐类分子外, Yudasaka 等人^[24]和 Miyata 等人^[25]先后报道了 H_2O_2 能够实现单壁碳纳米管的导电属性分离. 不同的是前者分别利用波长 488 和 514.5 nm 的光辐照溶液, 并认为与光子能量匹配的单壁碳纳米管会被选择性除去, 后者是在无辐射条件下直接获得了含量达 80% 的金属性管. 该反应的特殊之处是半导体性管的反应活性大于金属性管, 因为 H_2O_2 在反应中是空穴掺杂剂, 改变了半导体性管费米能级位置导致半导体性管费米能级处电子态密度大于金属性管. 甲胺叶立德与单壁碳纳米管的反应也表现出与过氧化氢相同的化学活性, 半导体性管优先发生管壁环化反应^[26]. 有机金属化合物如烷基锂等也能一定程度上实现单壁碳纳米管的导电属性分离^[27,28], 金属性管芳香性低于半导体性管且最高已占轨道-最低未占轨道 (HOMO-LUMO) 带隙更低, 因此金属性管反应活性更大. 高价态氯的含氧酸同样与金属性管优先反应, 相比半导体性管, 含氧酸根更容易与金属性管之间发生电荷转移^[29].

在管径和导电属性协同分离方面, 根据化学活性的规律, 管径和电子结构都能影响单壁碳纳米管的反应活性且反应活性顺序通常为大管径半导体性管 < 小管径半导体性管 < 大管径金属性管 < 小管径金属性管, 因此通过选择合适的分子可以实现管径和导电属性的协同分离并且通常获得的是大管径的半导体性管. Qiu 等人^[30]用体积比为 1:1 的 97% H_2SO_4 和 60% HNO_3 混合溶液在 2450 MHz 微波辅助下与单壁碳纳米管反应, 获得纯度几乎达 100% 的管径较大且分布很窄的半导体性管, 金属性管和小管径半导体性管均被反应掉. An 等人^[31]报道了 2 种含有二氧化氮阳离子的化合物 NTFA(NO_2SbF_4) 和 NTFB(NO_2BF_4) 与单壁碳纳米管的反应, 二氧化氮阳离子插入单壁碳纳米管管束中选择性地与金属性管反应, 管径小于 1.1 nm 的金属性管被氧化成无定形碳. 值得注意的是 1-氨基蒽与单壁碳纳米管的狄尔斯-阿尔德反应 (D-A 反应) 也表现出特殊的选择性^[32], 半导体性管和管径大的单壁碳纳米管反应活性高, 这是因为单壁碳纳米管的亲电性是 D-A 反应的关键因素.

共价修饰分离法能够实现管径和导电属性的分离, 它的研究主要集中在寻找合适的共价修饰分子, 目前已有的分子很难满足实际应用的需求. 该方法的主要优势是能够实现宏量分离, 分离过程比较简单, 成本相对较低; 存在的问题主要有 3 点: (1) 化学

反应不同程度地破坏了单壁碳纳米管的结构; (2) 化学反应分离的效率较低; (3) 化学反应分离法难以做到手性分离, 因为手性和对称性对单壁碳纳米管的化学活性的影响很小。

1.3 非共价修饰分离法

非共价相互作用主要包括范德华相互作用、氢键、静电相互作用和 π - π 相互作用等。单壁碳纳米管中碳原子以 sp^2 杂化成键后剩下的 p 轨道形成离域大 π 键, 这种特殊的价键结构使单壁碳纳米管与许多分子都有很强的非共价相互作用。不同的分子与单壁碳纳米管的非共价相互作用类型不同, 并且单壁碳纳米管的结构会影响非共价相互作用的大小, 这是非共价修饰分离单壁碳纳米管的基础。

(i) 聚合物非共价修饰分离法。聚合物是非共价修饰分离单壁碳纳米管的一类重要物质。单壁碳纳米管与聚合物的非共价相互作用主要是 π - π 相互作用, 用于非共价修饰分离单壁碳纳米管的聚合物可以分为3类: 苝基均聚物、非苝基均聚物和嵌段共聚物。苝基聚合物是一类以苝基为骨架的共轭高分子, 通过改变苝基上的取代基可以实现单壁碳纳米管的管径分离、导电属性分离和手性分离。Chen等人^[33]研究了3种苝基聚合物(PFO, PFO-A, PFO-BT)非共价修饰分离单壁碳纳米管。PFO-BT可以获得管径为1.02~1.06 nm的单壁碳纳米管, PFO-A可以获得手性角大于24.5度的单壁碳纳米管, 而PFO则可以获得含量很高的(7,5)管。Nish等人^[34]对比研究了4种苝基聚合物(PFO, PFH, PFO-P, PFO-BT)非共价修饰分离Hipco单壁碳纳米管, 如图5是4种聚合物分离结果的荧光激发-发射图, 其中PFO可以获得含量超过60%的(8,6)管。他们还发现聚合物的骨架柔性越高选择性越差, 溶剂的变化会使聚合物由管径选择性向导电属性选择性转变。Tange等人^[35]设计合成了2种苝基聚合物PFD和F8BT, 这2种聚合物可以实现管径和导电属性协同分离, 获得管径大于1.2 nm的半导体性管同时F8BT还可以获得高含量的(15,4)管。Stürzl等人^[36]通过优化分离条件如聚合物与单壁碳纳米管的比率, 用苝基聚合物PFO, PDFF和PFO-BT可以分别获得含量为60%~90%的(7,5), (7,6), (10,5)和(9,7)管。

非苝基聚合物大多数是共轭高分子, 分离效果不如苝基聚合物。它们可以实现单壁碳纳米管的管

径和导电属性分离。Pan等人^[37]研究了聚甲基丙烯酸酯衍生物PNMA, PMMAFA和PAMMA非共价修饰分离单壁碳纳米管, 用DMF作为溶剂时, PMMAFA和PAMMA获得小管径半导体性管, PNMA可以获得小管径金属性管。当用氯仿作为溶剂时, PNMA获得大管径单壁碳纳米管。这3种聚合物与苝基聚合物相比的优点是分离后容易从单壁碳纳米管管壁除去。Feng等人^[38]报道了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)非共价修饰分离单壁碳纳米管, 单壁碳纳米管在DMF中用PVP分散后放置14天, 金属性管沉积出来, 半导体性管在溶液中富集。Park等人^[39]选择聚噻吩的衍生物rr-P3DDT非共价修饰分离单壁碳纳米管, 可以获得含量极高的半导体性管, 并且该聚合物本身就是半导体, 不需要从半导体性管管壁上除去。

共聚物非共价修饰分离的特点是可以调节单体之间的比例获得不同的分离效果。共聚物可以实现单壁碳纳米管的管径和导电属性分离。2000年Dalton等人^[40]在研究共聚物PmPV-co-DOctOPV分散单壁碳纳米管时发现该共轭聚合物具有一定的管径选择性。理论计算表明该共轭聚合物在单壁碳纳米管管壁上不是盘旋包覆, 而是贴附于管壁上, 因此该聚合物与单壁碳纳米管的相互作用具有管径选择性。噻吩和二硫富瓦烯(dithiafulvalene)可以合成一系列比例不同的共聚物, 这类聚合物可以获得管径较大(1.1~1.8 nm)的半导体性管。噻吩的比例越高聚合物的柔性越好, 与单壁碳纳米管的接触面积越大, 选择性就越高, 分离效果也越好。Lemasson等人^[41]将光降解结构单元引入苝基聚合物合成一系列共聚物, 这些共聚物分离获得的金属性管和半导体性管在光照下会部分降解并从单壁碳纳米管管壁脱离。Li等人^[42]通过分析聚合物结构对单壁碳纳米管与聚合物相互作用的影响, 设计了一种新型的共聚物PFPXX, 该共聚物由烷基取代的苝基分子和二氧杂蒽蒽嵌蒽(perixanthenoxanthene)分子共聚合成。蒽嵌蒽分子具有大的共轭平面结构, 增强了聚合物与单壁碳纳米管的 π - π 堆叠作用, 苝基结构则增强了聚合物对半导体性管的分散, 因此该共聚物在对单壁碳纳米管有很好的分散性的同时还对半导体性管有非常好的选择性。该聚合物分离得到的半导体管制备的薄膜晶体管载流子速率可达 $4\sim 6.1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, 开关比大于 10^7 。表2总结了用于单壁碳纳米管分离的部分聚合物结构。

(ii) 生物分子非共价修饰分离法。用于非共价

表 2 用于分离单壁碳纳米管的部分聚合物结构

简称	结构式	参考文献
PmPV-co-DOctOPV		[40]
PFO		[43,44]
PFO-A		[43]
F8BT 或 PFO-BT		[35,43,44]
PFH		[43]
PFO-P		[43]
PNMA		[37,45]
PMMAFA		[37]
PAMMA		[37,45]

续表 2

简称	结构式	参考文献
PVP		[38]
rr-P3DDT		[46]
rr-P3HD		[46]
rr-P3OT		[46]
rr-P3DT		[46]
PQT-12		[46]
rr-P3MDT		[46]
PFO-PBAB		[43]
MEHPPV		[43]
PmPV		[47]
poly-(N-decyl-2,7-carbazole)		[48]
PPE-PPV		[49]

续表 2

简称	结构式	参考文献
PBMA		[45]
PMMA-c-PAPA		[45]
PFD		[35]
PFO-Py		[50]
PmPEpPE		[51]
PDTFF-3T		[52]
C8H-PF		[53]
2C8-PF		[53]
PFPXX		[42]

修饰分离单壁碳纳米管的生物分子主要有 3 类: 核苷酸类生物分子、氨基酸类生物分子和糖基生物分子. 核苷酸类生物分子包括 DNA、黄素单核苷酸, 可以实现单壁碳纳米管的长度、导电属性、手性和对映体分离. 2003 年 Zheng 等人^[54]首次报道了单链 DNA 对

单壁碳纳米管有优良的分散性能并能实现分离. DNA 分离单壁碳纳米管利用了离子交换色谱 (Ion-exchange chromatography), 离子交换色谱是离子交换原理和液相色谱技术相结合测定溶液中离子的分离分析方法, 主要用于生物分子的分离和分析. 以

图5 (网络版彩色)4种苄基聚合物 PFO, PFH, PFO-P, PFO-BT 在甲苯溶液中分离 HiPco 单壁碳纳米管的荧光激发-发射光谱图^[34]

DNA 作为分散剂的离子交换色谱法可以实现单壁碳纳米管的管径、导电属性和手性的分离,分离的原理是 DNA 包裹的金属性管和半导体性管有效电荷密度不同,两者与阴离子交换色谱柱的静电作用力不同.在此基础上他们研究了单链 DNA 中脱氧核苷酸种类和序列对分离效果的影响^[55].他们合成了聚合度在 20~90 间的 4 种聚单脱氧核苷酸和 6 种碱基随机排列的聚双脱氧核苷酸,发现含鸟嘌呤(G)和胸腺嘧啶(T)的单链 DNA 导电属性分离效果最佳,因为 2 条 G/T 单链 DNA 在单壁碳纳米管表面形成了螺距约为 1.8 nm、直径约为 2 nm 的螺旋结构.他们随后用 G/T 单链 DNA 获得了(9,1), (6,5)和(6,4)管^[56].为了获得更多手性的单壁碳纳米管,他们从数量级达 10^6 的 DNA 库中识别出了超过 20 种短链 DNA^[57],筛选出的每种 DNA 都能富集某种手性的单壁碳纳米管,如图 6 所示. DNA 非共价修饰分离单壁碳纳米管有 2 点不足:(1) DNA 的用量大,成本高;(2) DNA 与单壁碳纳米管的作用太强,难以从管壁除去.另一种核酸类生物

分子黄素单核苷酸可以实现单壁碳纳米管的手性和对映异构体分离. Yong 等人^[58]报道了黄素核苷酸可以获得含量达 85%的(8,6)管,进一步调制获得了(8,6)管的对映异构体,这是因为黄素核苷酸含有较大的共轭结构,在溶液中由于 π - π 相互作用形成了右旋螺旋结构,该结构与左旋单壁碳纳米管的相互作用更强.

氨基酸类生物分子包括多肽和蛋白质,由于分子中含有的共轭结构少,对单壁碳纳米管的分散性不高,分离效果不如 DNA 分子.这类分子可以实现微弱的手性分离和导电属性分离.在手性分离方面, Cogan 等人^[59]将非天然氨基酸引入多肽,通过调节多肽结构中不同基团的比例获得了单手性的单壁碳纳米管.在导电属性分离方面, Nepal 等人^[60]研究了 7 种蛋白质与单壁碳纳米管的相互作用,这些蛋白质能够获得含量达 62%的金属性管.糖基类生物分子包括 η -环糊精、壳聚糖的乙酰化衍生物和肝素,它们可以实现管径、导电属性和手性分离.在管径分离方面, η -环糊精是葡萄糖单元构成的环状分子,葡萄

图 6 (网络版彩色)DNA 分离单壁碳纳米管示意图

(a) 两条碱基序列为 ATTTATTTATTT 的单链 DNA 通过氢键连接在(8,4)管上形成反平行的二维 DNA 带^[57]; (b) HiPco 单壁碳纳米管混合物及 12 种半导体性管的吸收光谱图

糖单元越多, 环糊精的尺寸越大. 当环糊精与单壁碳纳米管相互作用时, 只有管径合适的单壁碳纳米管才能穿过环糊精形成稳定的结构. 在导电属性分离方面, 壳聚糖的乙酰化衍生物在中性水溶液中可以获得小管径的半导体性管. 在手性分离方面, 肝素钠盐可以从 HiPco 单壁碳纳米管中获得大管径单壁碳纳米管^[61], 从 CoMoCAT 单壁碳纳米管中获得含量 60%的(8,4)管.

(iii) 纳米钳分子非共价修饰分离法. 纳米钳分子是对一类钳子形状的分子的总称, 由桥联部分和主体部分组成, 主体部分常为卟啉基团. 它一般是共轭分子且具有对映异构体, 可以实现单壁碳纳米管的管径、导电属性、手性和对映异构体分离, 其中对映异构体分离最受关注. 在对映异构体分离方面, 纳米钳分子的对映异构体与单壁碳纳米管的对映异构体结合能不同是单壁碳纳米管对映体分离的基础. 如图 7 所示, Peng 等人^[62]首次报道了苯基作为桥联基团的手性双卟啉纳米钳分子分离单壁碳纳米管并获得了光学活性的单壁碳纳米管. 当用吡啶基取代苯基作为桥联基团时, 对映异构体分离效果更好; 当用菲基作为桥联基团分离 CoMoCAT 单壁碳纳米管时,

可以获得相对旋光率达 67%的(6,5)管. 在管径分离方面, Marquis 等人^[63]合成了一种双亲性的纳米钳衍生物, 这种分子的 2 种光学异构体对单壁碳纳米管都具有管径选择性, 可以获得管径分布在 0.8~1.2 nm 的单壁碳纳米管. Backes 等人^[64]合成了由苯基桥联的双萘嵌苯衍生物, 该分子在几何上与管径小于 0.8 nm 的单壁碳纳米管匹配, 形成的复合物更稳定. 在管径和对映异构体协同分离方面, Wang 等人^[65]合成了烃基取代卟啉基桥联的双卟啉纳米钳分子的 2 种对映体, R 构型分子可以获得管径分布在 0.88~0.92 nm 的单壁碳纳米管同时管径为 0.90 nm 的(7,6)管光学活性很高, 而 S 构型分子获得的(7,6)管光学活性很低. 他们还发现 2 个卟啉基团的空间距离越远, 二面角越小时, 双卟啉纳米钳分子对单壁碳纳米管的分辨能力就越高. 在导电属性分离方面, Yang 等人^[66]报道了醚键桥联的双萘基纳米钳分子, 该分子能够选择性地结合半导体性管并分离获得含量达 97%的半导体性管.

(iv) 其他分子非共价修饰分离法. 除了上述 3 类典型的分子外, 许多其他分子也能通过非共价修饰分离单壁碳纳米管. 在管径分离方面, Li 等人^[67]研究了 Mn, Zn, Co, Cu 4 种金属的八乙基卟啉配合物与

图7 (网络版彩色)纳米嵌分子分离单壁碳纳米管示意图

(a) 分离左旋和右旋单壁碳纳米管的手性纳米钼分子结构^[62]; (b) 除去纳米钼分子后单壁碳纳米管的紫外可见近红外吸收光谱和圆二色光谱。
CD (circular dichroism)为圆二色谱

单壁碳纳米管的相互作用,发现 Mn, Zn 的配合物能够分离获得大管径单壁碳纳米管,而 Co, Cu 的配合物没有选择性,因此中心金属离子的种类对配合物的选择性有很大的影响。在导电属性分离方面,有机胺、溴、卟啉衍生物 THPP、萘基叠氮化合物、六苯并苯四羧酸钾盐、并五苯衍生物、葫芦脲类分子等都有较好的分离效果。其中有机胺是重要的一类分子, Chattopadhyay 等人^[68]在 2003 年报道了在四氢呋喃溶液中硬脂胺在半导体性管表面的吸附能力强,可以分离金属性管和半导体性管。Maeda 等人^[69]随后研究了多种有机胺对单壁碳纳米管的分离效果,发现用异丙胺时,经过简单的分散和离心过程就能获得含量达 87% 的金属性管。在手性分离方面,Chen 等人^[70]报道了阳离子表面活性剂苄基三甲基氯化铵分离

Hipco 单壁碳纳米管时,可以富集(8,4), (7,6)和(7,5)管,这是由该分子与单壁碳纳米管间的 π - π 相互作用和电荷转移的协同效应导致的。在对映异构体分离方面, Peng 等人^[71]报道了卟啉对映体分子可以获得具有光学活性的大管径单壁碳纳米管。

非共价修饰分离法优点是分离过程不破坏单壁碳纳米管的本质结构,容易实现宏量分离,其中聚合物分离的前景最好;缺点是非共价结合的分子很难从单壁碳纳米管管壁完全除去。

1.4 电泳分离法

(i) 介电电泳分离法。金属性管和半导体性管的介电常数差异很大,对于结构完美的长度无穷大单壁碳纳米管,金属性管具有无限大的介电常数,而

半导体性管的介电常数为零. 在不均匀交流电场中, 金属性管和半导体性管所受的介电电泳力大小不同甚至方向相反, 这是介电电泳分离的基础. 介电电泳只能实现单壁碳纳米管的导电属性分离. 2003 年, Krupke 等人^[72]首次报道介电电泳分离单壁碳纳米管, 在微电极阵列中, 将频率 10 MHz、峰压 10 V 的交流电压加在电极之间, 金属性管由于介电常数大所受介电电泳力大, 在介电电泳力作用下向电极方向运动, 半导体性管由于介电常数小所受介电电泳力太小几乎不发生运动, 最终在电极附近富集了含量达 $80\% \pm 5\%$ 的金属性管. 随后研究人员对介电电泳分离方法进行了改进. Dimaki 等人^[73]通过计算发现在较低的交流电压频率下, 金属性和半导体性管都发生正向介电涌动时分离效果最好. Lee 等人^[74]研究了电极构造对分离效率的影响, 他们设计了尖峰状、平行状和车轮发散状 3 种类型的电极结构, 发现尖峰状和车轮发散状的电极具有更好的分离效果, 因为这 2 种构造的电极间的电场梯度大. Lutz 等人^[75]尝试了大电极体系下介电电泳宏量分离单壁碳纳米管. 在大电极体系中, 由于电极间距离较大, 电场梯度很难达到微电极体系下的数量级, 而电场强度至少要在 10^6 V/m 以上介电电泳动力才能对单壁碳纳米管的运动产生明显的影响, 因此大电极体系下导电属性分离效率很低. Shin 等人^[76]发展了微流体管道连续分离单壁碳纳米管的方法, 如图 8 所示, H-形的微流体通道可以连续分离金属性和半导体性管. 介电电泳分离的主要优势是单壁碳纳米管分离的同时可以实现定位, 但该方法很难实现宏量分离, 分离过程较复杂, 分离条件苛刻, 效率不高.

(ii) 其他电泳分离法. 毛细管电泳能够实现单壁碳纳米管的长度分离, 但是由于分离量小, 该方法主要用于对单壁碳纳米管进行长度分布分析. Doorn 等人^[77]报道了毛细管电泳法分离单壁碳纳米管, 发现单壁碳纳米管的移动速率和长度成反比, 由此实现了 $75\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 长度区间内的单壁碳纳米管长度分离. 普通溶液电泳法可以实现单壁碳纳米管的导电属性分离. Baik 等人^[78]发展了普通溶液电泳分离单壁碳纳米管的方法, 用对羟基苯重氮盐共价修饰金属性管, 由于被修饰的金属性管在碱性条件下带负电荷, 而半导体性管基本呈中性, 当施加合适电压后金属性管向阳极移动, 半导体性管留在溶液中. 随后 Mesgari 等人^[79,80]报道了非离子表面活性剂 Brij700

图 8 (网络版彩色)具有 2 个入口和出口的 H 型微流孔道^[76]
M 和 S 分别代表纯的金属性管和半导体性管

分散的单壁碳纳米管在垂直电场作用下直接电泳分离获得含量高达 95% 的半导体性管. 琼脂凝胶电泳可以实现单壁碳纳米管的导电属性和手性分离. Tanaka 等人^[81]首先报道了琼脂凝胶电泳分离单壁碳纳米管, 在琼脂凝胶柱中对 SDS 分散的单壁碳纳米管施加电压之后, 由于半导体性管与琼脂凝胶的结合能力更强, 金属性管向正极方向移动, 半导体性管滞留在初始凝胶中, 最终获得含量达 95% 的半导体性管和含量达 70% 的金属性管. 2010 年李等人^[82]还报道了可以直接探测在凝胶电泳过程中 SDS 在金属性管和半导体性管表面聚集结构的方法, 发现 SDS 在金属性管表面的堆积密度更大.

1.5 色谱分离法

(i) 空间排阻色谱分离法(size exclusion chromatography). 空间排阻色谱的固定相为惰性多孔凝胶, 凝胶具有一定大小的孔穴, 分子的尺寸不同导致保留时间不同从而得以分离, 如图 9 所示. 空间排阻色谱可以实现单壁碳纳米管的长度、导电属性和手性分离, 但以长度分离为主. 在长度分离方面, 1997 年 Bonard 等人^[83]报道了空间排阻色谱分离单壁碳纳米管, 他们用平均孔径为 300 nm 的凝胶并用 SDS 溶液作为流动相, 获得了不同长度的单壁碳纳米管, 在分离过程中单壁碳纳米管的移动速率和长度成反比. Farkas 等人^[84]随后报道了用高相液相色谱技术进行

图9 (网络版彩色)尺寸排阻色谱分离单壁碳纳米管示意图^[85]

尺寸排阻色谱(SEC)分离,凝胶平均孔径为 400 nm,获得了长度在 250 nm~2 μm 的单壁碳纳米管. Huang 等人^[86]将 DNA 分散的单壁碳纳米管用空间排阻色谱法进行长度分离,对比研究了孔径为 30, 100 和 200 nm 的色谱柱的分离效果. 他们发现用 200 nm 孔径色谱柱时,长度大于 500 nm 的单壁碳纳米管分辨率高;用 30 nm 孔径色谱柱时,长度小于 200 nm 的单壁碳纳米管分辨率高. Bauer 等人^[87]分析了空间排阻色谱分离的机理,提出单壁碳纳米管的分离机理不仅包含 SEC 分离机理,同时也包含高效液相色谱(HPLC)分离机理,这 2 种机理所占的比例与使用的溶剂、分散剂都有密切的关系. 如果溶剂或分散剂与固定相的作用较强,则 HPLC 机理所占的比例会上升,反之亦然. 在导电属性和手性分离方面, Flavel 等人^[88]以聚丙烯酰胺葡聚糖为固定相, SDS 溶液为流动相,分离获得了金属性管和半导体性管. SDS 在这一分离过程中起到了关键的作用,它在单壁碳纳米管表面形成半球形胶束并且在金属性管表面的覆盖率大于半导体性管,因此 SDS 与聚丙烯酰胺葡聚糖的相互作用小于半导体性管,金属性管先流出. SDS 在酸性条件下能够产生十二醇,十二醇能够破坏 SDS 在单壁碳纳米管管壁的结构,在金属性管流出后,通过调节 SDS 溶液的 pH,可以获得 12 种手性的半导体性管.

(ii) 凝胶柱色谱分离法(gel chromatography). 凝胶色谱分离法是一种利用物质与凝胶固定相作用

力不同而实现分离的方法,近年来被广泛地用于单壁碳纳米管的分离,目前可以实现单壁碳纳米管的长度、管径、导电属性和手性分离. 在长度分离方面, 2002 年 Chattopadhyay 等人^[89]利用凝胶渗透色谱分离硬脂胺修饰的单壁碳纳米管,获得了长度分离的结果并预言凝胶色谱可以用于管径和手性分离. 在导电属性分离方面, Tanaka 等人^[90]首次报道了凝胶柱色谱分离金属性和半导体性管的方法,用 SDS 分散的单壁碳纳米管与琼脂糖凝胶混合,经过冷冻、解冻和挤压 3 个步骤后,由于半导体性管与琼脂糖凝胶的作用强,金属性管溶液被挤压后流出,这一方法可以分别获得含量达 70% 的金属管和 95% 的半导体性管. Tanaka 等人^[91]还针对 100 种表面活性剂采用高通量筛选法筛选出 5 种表面活性剂可以在凝胶色谱分离过程中实现单壁碳纳米管的导电属性分离,它们的共同点是对单壁碳纳米管的分散能力适中,从而使金属性管和半导体性管与琼脂糖凝胶亲和力不同. 在管径和导电属性协同分离方面,当用脱氧胆酸钠(DOC)溶液取代 SDS 溶液作为流动相时,小管径半导体性管在低浓度 DOC 时流出,大管径半导体性管在高浓度 DOC 时流出. 在手性分离方面,如图 10 所示, Liu 等人^[92]采用多柱分离装置首次通过凝胶柱色谱获得了 13 种含量极高的单手性单壁碳纳米管. 当分离 CoMoCAT 单壁碳纳米管时,一次分离过程即可获得高纯(6,5)管^[93]. 他们还通过调控凝胶柱色谱分离时的温度控制单壁碳纳米管与琼脂糖凝胶的亲和力获得了 7 种单手性的单壁碳纳米管^[94]. Clar 等人^[95]研究了凝胶色谱分离机理,在凝胶色谱分离过程中,单壁碳纳米管管壁暴露的面积是影响单壁碳纳米管吸附和脱附的关键,暴露的面积大则单壁碳纳米管与凝胶的相互作用强,反之亦然. 在 SDS 分散单壁碳纳米管的体系中,吸附有 SDS 的单壁碳纳米管与琼脂糖凝胶间的离子偶极相互作用是引起吸附的主要原因,对琼脂糖凝胶表面的轻微修饰就能引起偶极距的变化从而改变吸附能力,吸附的选择性是因为不同单壁碳纳米管的极化率不同. 凝胶色谱方法由于设备简单,成本低,可以实现宏量分离同时分离效率很高引起了研究人员的广泛关注,是具有很好应用前景的一种分离方法.

1.6 场流分离法(field-flow fractionation)

场流分离与色谱分离类似,待分离物质一般通

图 10 (网络版彩色)使用单表面活性剂多柱凝胶色谱手性分离单壁碳纳米管示意图^[92]

过 1 个薄的矩形微流道流出。两者的不同在于色谱分离是利用待分离物质与固定相的物理化学相互作用不同进行分离，而场流分离则利用待分离物质与外场的物理作用进行分离，通常外场是加在液体流动的垂直方向上。根据外场的不同，场流分离可以分为不同的类型。如图 11 所示，性质不同的粒子通过微流道时，在垂直于流动方向上的流场的作用下将产生不同的运动从而实现分离。场流分离法目前可以实现单壁碳纳米管的长度、管径和导电属性分离。在长度分离方面，Liu 等人^[96]报道了在垂直方向加上电场的电场流分离法获得了长度分离的单壁碳纳米管。随后 Chen 等人^[97]开发了流场流分离法分离单壁碳纳米管，发现长度越长的单壁碳纳米管越后流出，流场中液体的流速对分离效果有很大的影响。在管径和导电属性协同分离方面，Peng 等人^[98]发展了介电场流分离单壁碳纳米管，该方法将介电电泳和场流分离结合起来，分离金属性和半导体性管的同时还能富集管径不同的半导体性管。场流分离法很难实现宏量分离，主要用于单壁碳纳米管长度分布的分析，导电属性分离的效率也不高。

1.7 液液萃取分离法

液液萃取分离法的原理是利用待分离物质在液

液两相中分布常数不同实现分离。该方法目前可以实现单壁碳纳米管的长度、管径、导电属性和手性分离。在长度分离方面，Ziegler 等人^[100]最先报道了液液萃取法用于单壁碳纳米管长度分离，用氯苯胺磺酸修饰的单壁碳纳米管水相分散液与四辛基溴胺乙酸乙酯或甲苯溶液形成液液两相体系，通过调节四辛基溴胺的浓度可以萃取得到长度不同的单壁碳纳米管。分离的原理是单壁碳纳米管表面修饰的磺酸基阴离子与四辛基胺阳离子间存在静电相互作用使单壁碳纳米管进入有机层，四辛基阳离子的浓度不同时，有机层形成的乳胶溶液不同，从而可以获得长度不同的单壁碳纳米管。该方法间接利用了单壁碳纳米管的共价修饰方法，会破坏单壁碳纳米管的本质结构。在管径、导电属性和手性分离方面，报道了葡聚糖和聚乙二醇的液液两相体系分离单壁碳纳米管^[101-105]，如图 12 所示，分离的原理是结构不同的单壁碳纳米管疏水性不同，使得其与葡聚糖和聚乙二醇两相的亲和能力不同，在两相中的分布系数不同。单壁碳纳米管的疏水性与管径和手性都有关系，当管径小于 1 nm 时，单壁碳纳米管的疏水性由管径主导，管径越大疏水性越强；当管径大于 1.2 nm 时，单壁碳纳米管的疏水性由手性主导，半导体性管的疏水性大于金属性管。在葡聚糖和聚乙二醇两相体系

图 11 (网络版彩色)场流分离原理示意图

(a) 经典的对称流场微流管^[99]; (b) 粒子由于保留时间不同得到分离

图 12 (网络版彩色)单壁碳纳米管在聚乙二醇和葡聚糖两相体系中自发分离^[101]

(a) 用于分离的两相体系示意图; (b) 分离管径较小的 CoMoCAT 单壁碳纳米管; (c) 分离管径较大的电弧法单壁碳纳米管

中, 聚乙二醇的疏水性大于葡聚糖, 利用亲疏水性的差异在两相中可以分别获得金属性管和半导体性管,

进一步调制后可以获得单手性的单壁碳纳米管. 液液萃取分离法设备和流程简单, 分离时间短并且可

以实现宏量分离, 分离过程不会破坏单壁碳纳米管的本征结构, 因此具有很好的发展前景.

2 基底表面单壁碳纳米管阵列的分离方法

基底表面单壁碳纳米管阵列的分离方法可以避免复杂的液相环境, 获得相对干净的单壁碳纳米管, 并且可以避免单壁碳纳米管管壁上吸附的分子难以除去的问题. 根据分离原理和形式分为 2 大类: (1) 刻蚀分离法; (2) 胶带法和洗涤法.

2.1 刻蚀分离法

刻蚀分离法是一种选择性破坏部分单壁碳纳米管的分离方法, 根据刻蚀原理的不同, 分为 3 类: 气相刻蚀法、辐射刻蚀法、基于电流热效应刻蚀法.

(i) 气相刻蚀法. 气相刻蚀法是利用气体或者等离子体通过化学反应刻蚀基底表面单壁碳纳米管阵列的分离方法. 该方法与共价修饰分离法的原理一致, 可以实现单壁碳纳米管的管径和导电属性分离, 但以导电属性分离为主. 在管径和导电属性协同分离方面, Yang 等人^[106]报道了用氟气刻蚀单壁碳纳米管阵列时管径小于 1.1 nm 的金属性管被完全除去. 在导电属性分离方面, 氢气等离子体、甲烷等离子体、水蒸气以及三氧化硫气体等都具有较好的分离效果. 其中 Zhang 等人^[107]报道了甲烷等离子体可以选择性地将金属性管碳氢化后除去, 如图 13 所示, 水平碳纳米管阵列经过 400℃ 甲烷等离子体处理后在 600℃ 退火处理, 小管径的单壁碳纳米管和中等管径

的金属性管完全消失, 获得了含量极高的半导体性管阵列. 通常气相刻蚀过程中金属性管被刻蚀掉, 但 Zhang 等人^[108]报道了三氧化硫气体作为刻蚀剂时优先刻蚀半导体性管. 本课题组^[109]发现了水蒸气可以选择性刻蚀基底表面的金属性管从而富集半导体性管温度为 700~750℃, 水蒸气的浓度为 6000 ppm (parts per million) 时分离效率最高, 金属性管被完全除去, 获得了几乎 100% 的半导体性管阵列. 气相刻蚀法的主要缺点是在刻蚀过程中容易使单壁碳纳米管管壁产生缺陷, 部分管径较大的金属管很难除去.

(ii) 辐射刻蚀法. 辐射刻蚀法是用激光、微波、紫外光等辐射光源选择性刻蚀单壁碳纳米管的分离方法, 该方法可以实现单壁碳纳米管导电属性的分离. 在激光辐射刻蚀方面, Maehashi 等人^[110]研究了 457.9, 488 和 514 nm 3 种波长的激光对单壁碳纳米管的刻蚀作用, 如图 14 所示, 当激光的功率合适时, 电子能态与激光波长相匹配的单壁碳纳米管将会被刻蚀. Huang 等人^[111]研究了 514 和 633 nm 2 种激光对单壁碳纳米管的刻蚀作用, 1 mW/ μm^2 功率下, 514 nm 激光照射 80 min 后 85% 的金属性管被除去. 在微波辐射刻蚀方面, Song 等人^[112]报道了微波可以选择性地刻蚀金属性管, 他们用频率为 2.5 GHz 的微波辐照单壁碳纳米管几分钟后获得了纯度很高的半导体性管产物. 在紫外光辐射刻蚀方面, Zhang 等人^[113]报道了用长弧氙灯辐照蓝宝石表面生长的高密度单壁碳纳米管阵列, 1 h 后半导体性管的含量由最初的 50% 提升到了 95%. 辐射刻蚀法通常只有电子能态与光子

图 13 (网络版彩色) 甲烷等离子体分离单壁碳纳米管示意图

(a) 单壁碳纳米管阵列的扫描电子显微镜图(SEM)和连接源漏电极的两根单壁碳纳米管的原子力显微镜图(AFM); (b) 甲烷等离子体分离单壁碳纳米管的示意图^[107]; (c) 单壁碳纳米管化学和结构变化与管径和导电属性的关系

图 14 (网络版彩色)激光手选择性共振分离单壁碳纳米管示意图^[110]

能量匹配的单壁碳纳米管被除去, 分离效率低, 并且容易在单壁碳纳米管管壁产生缺陷。

(iii) 基于电流热效应刻蚀法。金属性管的导电率远大于半导体性管的导电率, 通过电流热效应直接或间接刻蚀金属性管的方法称为基于电流热效应刻蚀法, 该方法能实现单壁碳纳米管的导电属性分离。Collins 等人^[114]首次报道了电流刻蚀单壁碳纳米管, 他们在单壁碳纳米管两端沉积上电极, 然后在电极两端加上合适的电压, 金属性管由于通过的电流大, 产生的焦耳热多而被刻蚀掉。该方法的局限性是当半导体性管邻近存在金属性管时, 半导体性管由于局部高温也容易被刻蚀掉。Jin 等人^[115]报道了一种可以显著提高分离效率的方法, 如图 15(a)所示。

首先在生长好的水平阵列单壁碳纳米管两端沉积上电极。然后在表面热蒸镀上一层高分子热流阻剂, 当在电极两端加上电压时, 金属性管由于通过的电流大, 产生的焦耳热多导致邻近温度升高。由于热毛细作用热流阻剂向金属性管两边流动并将其暴露出来, 而半导体性管几乎不产生焦耳热, 邻近温度基本不变, 仍然被热流阻剂覆盖着。最后用氧气等离子体将暴露出来的金属性管完全除去, 将热流阻剂除去后就获得了纯半导体性管阵列。从原理上该方法可以完全除去金属性管, 由于热流阻剂总要扩散一定的宽度导致该方法很难用于分离密度很高的水平阵列。Jiang 等人^[116]报道了类似的方法在基底表面获得了金属性管纳米器件, 如图 15(b)所示, 金属性管暴露出来以后蒸镀上一层铜将其保护起来, 再将 PMMA 除去, 最后将铜刻蚀掉就获得了单根金属性管器件。基于电流热效应刻蚀法的导电属性分离效率很高, 并且与器件制备工艺兼容, 具有很好的应用前景。

2.2 胶带法和洗涤法

胶带法和洗涤法是本课题组针对水平阵列单壁碳纳米管的分离而发展的 2 种方法^[117,118], 这 2 种方法都能实现单壁碳纳米管的导电属性分离。如图 16(a)所示, 胶带法分离的关键是制备合适的胶带, P 型胶带是表面修饰有苯基的功能性胶带, 作用在水平阵列管上时, 由于苯基与金属性管的亲和能力强, 金属性管转移到胶带上, 半导体性管留在基底上, 可以获得含量高达 90%的金属性管阵列; A 型胶带是表面修饰氨基的功能性胶带, 作用在水平阵列管上时, 由于氨基与半导体性管的亲和能力强, 半导体性管转移到胶带上, 金属性管则留在基底上, 可以获得含

图 15 (网络版彩色)基于电流热效应刻蚀法的典型例子

(a) 电流热效应产生热毛细效应分离单壁碳纳米管示意图^[115]; (b) 通过自对准 Cu 刻蚀掩膜法获得单根单壁碳纳米管器件过程示意图^[116]

量达 85% 的半导体性管阵列. 胶带上修饰的苯基和氨基的浓度对分离的效果有很大的影响. 如图 16(b) 所示, 将生长有水平阵列单壁碳纳米管的基底置于合适浓度的 SDS 溶液中, 在合适功率下超声一定的时间, 基底上的金属性管就会进入溶液当中, 该方法可以获得纯度超过 90% 的半导体性管阵列. 洗涤法的关键是找到合适的 SDS 浓度和超声功率, 它的原理是 SDS 在金属性管表面的覆盖度高, 与金属性管的结合能力强从而能将金属性管洗脱下来. 这两种分离方法操作简单、成本低、分离效率较高, 通过进一步优化有望得到应用.

3 总结和展望

综上所述, 单壁碳纳米管具有长度、管径、手性、对称性 4 个几何结构参数和电子结构参数, 采用不同的分离方法可以获得单个或多个参数一致的单壁碳纳米管. 单壁碳纳米管结构不同表现出来的性质就会出现差异, 这些差异包括反应活性、导电率、介电常数、密度等, 研究者正是利用这些差异进行单壁碳纳米管的分离.

目前单壁碳纳米管的分离集中存在的问题包括:

(1) 宏量分离的问题. 在所有的分离方法中色谱分离

对于解决宏量分离问题具有最大的优势, 最近发展起来的萃取分离法也有较大的潜力; (2) 分离效率的问题. 由于单壁碳纳米管表征手段的局限性, 分离产物的纯度估计可靠性较差, 很难单纯从纯度比较不同方法的分离效率, 因此分离效率的评估体系还需要进一步完善. 大部分分离方法获得的单壁碳纳米管纯度还无法满足应用的需求, 特别是纳电子器件领域的需求, 对现有方法的进一步优化和将多种方法联用是提高分离效率的趋势; (3) 单壁碳纳米管的长度问题. 在液相体系中单壁碳纳米管在分离之前都要经过超声分散过程, 超声分散会强烈地剪切单壁碳纳米管, 使得大部分的单壁碳纳米管的长度小于 $1\ \mu\text{m}$, 而很多应用都需要长的单壁碳纳米管. 发展更好的分散方法和固相表面分离法是解决这个问题 2 个思路; (4) 阵列单壁碳纳米管的分离问题. 单壁碳纳米管在纳电子领域的应用前景是人们最关注的, 而阵列单壁碳纳米管分离后具有与后续器件加工过程兼容等诸多优点, 因此阵列单壁碳纳米管的分离也是一个重要的方面.

总体来说, 目前研究最常用的分离方法包括梯度密度离心法、非共价修饰分离法、色谱分离法和萃取分离法. 共价修饰分离法早期的研究工作很多, 但

图 16 (网络版彩色)胶带法和洗涤法分离单壁碳纳米管原理示意图

(a) P 型和 A 型胶带法分离单壁碳纳米管示意图^[117]; (b) 洗涤法分离单壁碳纳米管示意图^[118]

是由于该方法破坏单壁碳纳米管的本质结构, 因此研究逐渐停止下来. 场流分离法和电泳分离法由于难以实现宏量分离及分离效率不高等问题, 相关的研究也逐渐减少. 基底表面阵列碳纳米管的分离研究尚处在初级阶段, 其中刻蚀分离法研究得最早, 但是没有明显的突破, 分离效率一直难以提升. 基于电流热效应分离法、胶带法和洗涤法都是很新颖的分离方法,

加以完善以后都有望应用于未来的纳电子加工领域.

总之, 单壁碳纳米管的分离方法已经呈现百花齐放的态势, 每一种分离方法都有分离的极限, 也都能够在某一层次的分离具有优势, 但是还没有一种方法可以完全满足所有应用的需求. 未来必须发展成本更低, 可以实现宏量分离同时还能实现各个层次分离的分离方法.

参考文献

- 1 Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993, 363: 603–605
- 2 Bethune D S, Kiang C H, de Vries M S, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 1993, 363: 605–607
- 3 Peng X, Komatsu N, Kimura T, et al. Improved optical enrichment of SWNTs through extraction with chiral nanotweezers of 2,6-pyridylene-bridged diporphyrins. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 15947–15953
- 4 Lu F, Meziani M J, Cao L, et al. Separated metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes: Opportunities in transparent electrodes and beyond. *Langmuir*, 2010, 27: 4339–4350
- 5 Hersam M C. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 2008, 3: 387–394
- 6 Quintilla A, Hennrich F, Lebedkin S, et al. Influence of endohedral water on diameter sorting of single-walled carbon nanotubes by density gradient centrifugation. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 902–908
- 7 Arnold M S, Stupp S I, Hersam M C. Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients. *Nano Lett*, 2005, 5: 713–718
- 8 Fleurier R, Lauret J S, Lopez U, et al. Transmission electron microscopy and uv-vis-ir spectroscopy analysis of the diameter sorting of carbon nanotubes by gradient density ultracentrifugation. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2219–2223
- 9 Arnold M S, Green A A, Hulvat J F, et al. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat Nanotechnol*, 2006, 1: 60–65
- 10 Antaris A L, Seo J W T, Green A A, et al. Sorting single-walled carbon nanotubes by electronic type using nonionic, biocompatible block copolymers. *ACS Nano*, 2010, 4: 4725–4732
- 11 Feng Y, Miyata Y, Matsuishi K, et al. High-efficiency separation of single-wall carbon nanotubes by self-generated density gradient ultracentrifugation. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 1752–1756
- 12 Fagan J A, Becker M L, Chun J, et al. Length fractionation of carbon nanotubes using centrifugation. *Adv Mater*, 2008, 20: 1609–1613
- 13 Green A, Duch M, Hersam M. Isolation of single-walled carbon nanotube enantiomers by density differentiation. *Nano Res*, 2009, 2: 69–77
- 14 Miyata Y, Yanagi K, Maniwa Y, et al. Highly stabilized conductivity of metallic single wall carbon nanotube thin films. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3591–3596
- 15 Ghosh S, Bachilo S M, Weisman R B. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nat Nano*, 2010, 5: 443–450
- 16 Niyogi S, Densmore C G, Doorn S K. Electrolyte tuning of surfactant interfacial behavior for enhanced density-based separations of single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2008, 131: 1144–1153
- 17 Harris J M, Iyer G R S, Bernhardt A K, et al. Electronic durability of flexible transparent films from type-specific single-wall carbon nanotubes. *ACS Nano*, 2011, 6: 881–887
- 18 Nagasawa S, Yudasaka M, Hirahara K, et al. Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*, 2000, 328: 374–380
- 19 Zhou W, Ooi Y H, Russo R, et al. Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO. *Chem Phys Lett*, 2001, 350: 6–14
- 20 Banerjee S, Wong S S. Demonstration of diameter-selective reactivity in the sidewall ozonation of SWNTs by resonance raman spectroscopy. *Nano Lett*, 2004, 4: 1445–1450
- 21 Kalbáč M, Kavan L, Dunsch L. Selective etching of thin single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4529–4534
- 22 Müller M, Maultzsch J, Wunderlich D, et al. Diameter dependence of addition reactions to carbon nanotubes. *Phys Status Solidi B-Basic Solid State Phys*, 2008, 245: 1957–1960
- 23 Strano M S, Dyke C A, Usrey M L, et al. Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. *Science*, 2003, 301: 1519–1522

- 24 Yudasaka M, Zhang M, Iijima S. Diameter-selective removal of single-wall carbon nanotubes through light-assisted oxidation. *Chem Phys Lett*, 2003, 374: 132–136
- 25 Miyata Y, Maniwa Y, Kataura H. Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide. *J Phys Chem B*, 2005, 110: 25–29
- 26 Ménard-Moyon C, Izard N, Doris E, et al. Separation of semiconducting from metallic carbon nanotubes by selective functionalization with azomethine ylides. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6552–6553
- 27 Pekker Á, Wunderlich D, Kamarás K, et al. Diameter selectivity of nanotube sidewall functionalization probed by optical spectroscopy. *Phys Status Solidi B-Basic Solid State Phys*, 2008, 245: 1954–1956
- 28 Heo K Y, Lee K W, Kim K M, et al. Self-selective separation of single-walled carbon nanotubes via a hydroxyl group reaction. *Electrochem Solid-State Lett*, 2009, 12: K71–K73
- 29 Yoon S M, Kim S J, Shin H J, et al. Selective oxidation on metallic carbon nanotubes by halogen oxoanions. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2610–2616
- 30 Qiu H, Maeda Y, Akasaka T. Facile and scalable route for highly efficient enrichment of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16529–16533
- 31 An K H, Park J S, Yang C M, et al. A diameter-selective attack of metallic carbon nanotubes by nitronium ions. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5196–5203
- 32 Sun J T, Zhao L Y, Hong C Y, et al. Selective diels-alder cycloaddition on semiconducting single-walled carbon nanotubes for potential separation application. *Chem Commun*, 2011, 47: 10704–10706
- 33 Chen F, Wang B, Chen Y, et al. Toward the extraction of single species of single-walled carbon nanotubes using fluorene-based polymers. *Nano Lett*, 2007, 7: 3013–3017
- 34 Nish A, Hwang J Y, Doig J, et al. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nat Nano*, 2007, 2: 640–646
- 35 Tange M, Okazaki T, Iijima S. Selective extraction of large-diameter single-wall carbon nanotubes with specific chiral indices by poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole). *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11908–11911
- 36 Stürzl N, Hennrich F, Lebedkin S, et al. Near monochiral single-walled carbon nanotube dispersions in organic solvents. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 14628–14632
- 37 Pan X, Li L J, Chan-Park M B. Diameter- and metallicity-selective enrichment of single-walled carbon nanotubes using polymethacrylates with pendant aromatic functional groups. *Small*, 2010, 6: 1311–1320
- 38 Feng J, Alam S M, Yan L Y, et al. Sorting of single-walled carbon nanotubes based on metallicity by selective precipitation with polyvinylpyrrolidone. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 5199–5206
- 39 Park S, Lee H W, Wang H, et al. Highly effective separation of semiconducting carbon nanotubes verified via short-channel devices fabricated using dip-pen nanolithography. *ACS Nano*, 2012, 6: 2487–2496
- 40 Dalton A B, Stephan C, Coleman J N, et al. Selective interaction of a semiconjugated organic polymer with single-wall nanotubes. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 10012–10016
- 41 Lemasson F, Tittmann J, Hennrich F, et al. Debundling, selection and release of SWNTs using fluorene-based photocleavable polymers. *Chem Commun*, 2011, 47: 7428–7430
- 42 Li H, Zhang F, Qiu S, et al. Designing large-plane conjugated copolymers for the high-yield sorting of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2013, 49: 10492–10494
- 43 Hwang J Y, Nish A, Doig J, et al. Polymer structure and solvent effects on the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3543–3553
- 44 Xu W, Zhao J, Qian L, et al. Sorting of large-diameter semiconducting carbon nanotube and printed flexible driving circuit for organic light emitting diode (oled). *Nanoscale*, 2014, 6: 1589–1595
- 45 Pan X, Chan-Park M B. Separation of single-walled carbon nanotubes with aromatic group functionalized polymethacrylates and building blocks contribution to the enrichment. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2011, 49: 949–960
- 46 Lee H W, Yoon Y, Park S, et al. Selective dispersion of high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes with regioregular poly(3-alkylthiophene)s. *Nat Commun*, 2011, 2: 541
- 47 Yi W, Malkovskiy A, Chu Q, et al. Wrapping of single-walled carbon nanotubes by a π -conjugated polymer: The role of polymer conformation-controlled size selectivity. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 12263–12269
- 48 Lemasson F A, Strunk T, Gerstel P, et al. Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes with specific chiral indices by poly(n-decyl-2,7-carbazole). *J Am Chem Soc*, 2010, 133: 652–655
- 49 Chen Y, Malkovskiy A, Wang X Q, et al. Selection of single-walled carbon nanotube with narrow diameter distribution by using a ppe-ppv copolymer. *ACS Macro Lett*, 2011, 1: 246–251

- 50 Tange M, Okazaki T, Iijima S. Selective extraction of semiconducting single-wall carbon nanotubes by poly(9,9-dioctylfluorene-alt-pyridine) for 1.5 μm emission. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 6458–6462
- 51 Chen Y, Xu Y, Wang Q, et al. Highly selective dispersion of carbon nanotubes by using poly(phenyleneethynylene)-guided supermolecular assembly. *Small*, 2013, 9: 870–875
- 52 Wang H, Mei J, Liu P, et al. Scalable and selective dispersion of semiconducting arc-discharged carbon nanotubes by dithiafulvalene/thiophene copolymers for thin film transistors. *ACS Nano*, 2013, 7: 2659–2668
- 53 Fukumaru T, Toshimitsu F, Fujigaya T, et al. Effects of the chemical structure of polyfluorene on selective extraction of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nanoscale*, 2014, 6: 5879–5886
- 54 Zheng M, Jagota A, Semke E D, et al. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nat Mater*, 2003, 2: 338–342
- 55 Zheng M, Jagota A, Strano M S, et al. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly. *Science*, 2003, 302: 1545–1548
- 56 Zheng M, Semke E D. Enrichment of single chirality carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6084–6085
- 57 Tu X, Manohar S, Jagota A, et al. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes. *Nature*, 2009, 460: 250–253
- 58 Ju S Y, Doll J, Sharma I, et al. Selection of carbon nanotubes with specific chiralities using helical assemblies of flavin mononucleotide. *Nat Nano*, 2008, 3: 356–362
- 59 Cogan N M B, Bowerman C J, Nogaj L J, et al. Selective suspension of single-walled carbon nanotubes using β -sheet polypeptides. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 5935–5944
- 60 Nepal D, Geckeler K E. Proteins and carbon nanotubes: Close encounter in water. *Small*, 2007, 3: 1259–1265
- 61 Yan L Y, Li W, Fan X F, et al. Enrichment of (8,4) single-walled carbon nanotubes through coextraction with heparin. *Small*, 2010, 6: 110–118
- 62 Peng X, Komatsu N, Bhattacharya S, et al. Optically active single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 2007, 2: 361–365
- 63 Marquis R, Kulikiewicz K, Lebedkin S, et al. Axially chiral facial amphiphiles with a dihydronaphthopentaphene structure as molecular tweezers for SWNTs. *Chem-Eur J*, 2009, 15: 11187–11196
- 64 Backes C, Schmidt C D, Hauke F, et al. Perylene-based nanotweezers: Enrichment of larger-diameter single-walled carbon nanotubes. *Chem-Asian J*, 2011, 6: 438–444
- 65 Wang F, Matsuda K, Rahman A F, et al. Improved selectivity in discriminating handedness and diameter of single-walled carbon nanotubes with n-substituted 3,6-carbazolyene-bridged chiral diporphyrin nanotweezers. *Nanoscale*, 2011, 3: 4117–4124
- 66 Yang F, Anilkumar P, Anderson A, et al. Facile and effective post-production separation of single-walled carbon nanotubes with paired aromatic molecules: A molecular tweezers approach. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 6800–6804
- 67 Li Y, Rahman A, Liu G, et al. Enrichment of large-diameter single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with metallo-octaethylporphyrins. *Materials*, 2013, 6: 3064–3078
- 68 Chattopadhyay D, Galeska I, Papadimitrakopoulos F. A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 3370–3375
- 69 Maeda Y, Kimura S I, Kanda M, et al. Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10287–10290
- 70 Chen Y, Gunasinghe R N, Wang X Q, et al. Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes by a cationic surfactant. *RSC Adv*, 2013, 3: 25097–25102
- 71 Peng X, Wang F, Kimura T, et al. Optical resolution and diameter-based enrichment of single-walled carbon nanotubes through simultaneous recognition of their helicity and diameter with chiral monoporphyry. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9108–9113
- 72 Krupke R, Hennrich F, Lohneysen H, et al. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2003, 301: 344–347
- 73 Dimaki M, Bøggild P. Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: A numerical study. *Nanotechnology*, 2004, 15: 1095–1102
- 74 Lee D S, Kim D W, Kim H S, et al. Extraction of semiconducting cnts by repeated dielectrophoretic filtering. *Appl Phys A*, 2005, 80: 5–8
- 75 Lutz T, Donovan K J. Macroscopic scale separation of metallic and semiconducting nanotubes by dielectrophoresis. *Carbon*, 2005, 43: 2508–2513
- 76 Shin D H, Kim J E, Shim H C, et al. Continuous extraction of highly pure metallic single-walled carbon nanotubes in a microfluidic channel. *Nano Lett*, 2008, 8: 4380–4385
- 77 Doorn S K, Fields R E, Hu H, et al. High resolution capillary electrophoresis of carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 3169–3174
- 78 Baik S, Usrey M, Rotkina L, et al. Using the selective functionalization of metallic single-walled carbon nanotubes to control dielectrophoretic mobility. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 15560–15564

- 79 Mesgari S, Poon Y F, Yan L Y, et al. High selectivity cum yield gel electrophoresis separation of single-walled carbon nanotubes using a chemically selective polymer dispersant. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 10266–10273
- 80 Mesgari S, Poon Y F, Wang Y, et al. Polymer removal from electronic grade single-walled carbon nanotubes after gel electrophoresis. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 6813–6823
- 81 Tanaka T, Jin H, Miyata Y, et al. High-yield separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes by agarose gel electrophoresis. *Appl Phys Express*, 2008, 1: 114001
- 82 Li H, Jin H, Zhang J, et al. Understanding the electrophoretic separation of single-walled carbon nanotubes assisted by thionine as a probe. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 19234–19238
- 83 Bonard J M, Stora T, Salvetat J P, et al. Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Adv Mater*, 1997, 9: 827–831
- 84 Farkas E, Elizabeth Anderson M, Chen Z, et al. Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography. *Chem Phys Lett*, 2002, 363: 111–116
- 85 Khripin C Y, Tu X, Heddleston J M, et al. High-resolution length fractionation of surfactant-dispersed carbon nanotubes. *Anal Chem*, 2012, 85: 1382–1388
- 86 Huang X, McLean R S, Zheng M. High-resolution length sorting and purification of DNA-wrapped carbon nanotubes by size-exclusion chromatography. *Anal Chem*, 2005, 77: 6225–6228
- 87 Bauer B J, Becker M L, Bajpai V, et al. Measurement of single-wall nanotube dispersion by size exclusion chromatography. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 17914–17918
- 88 Flavel B S, Kappes M M, Krupke R, et al. Separation of single-walled carbon nanotubes by 1-dodecanol-mediated size-exclusion chromatography. *ACS Nano*, 2013, 7: 3557–3564
- 89 Chattopadhyay D, Lastella S, Kim S, et al. Length separation of zwitterion-functionalized single wall carbon nanotubes by gpc. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 728–729
- 90 Tanaka T, Jin H, Miyata Y, et al. Simple and scalable gel-based separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2009, 9: 1497–1500
- 91 Tanaka T, Urabe Y, Nishide D, et al. Discovery of surfactants for metal/semiconductor separation of single-wall carbon nanotubes via high-throughput screening. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17610–17613
- 92 Liu H, Nishide D, Tanaka T, et al. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nat Commun*, 2011, 2: 309
- 93 Liu H, Tanaka T, Kataura H. One-step separation of high-purity (6,5) carbon nanotubes by multicolumn gel chromatography. *Phys Status Solidi B-Basic Solid State Phys*, 2011, 248: 2524–2527
- 94 Liu H, Tanaka T, Urabe Y, et al. High-efficiency single-chirality separation of carbon nanotubes using temperature-controlled gel chromatography. *Nano Lett*, 2013, 13: 1996–2003
- 95 Clar J G, Silvera Batista C A, Youn S, et al. Interactive forces between SDS-suspended single-walled carbon nanotubes and agarose gels. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17758–17767
- 96 Liu J, Rinzler A G, Dai H, et al. Fullerene pipes. *Science*, 1998, 280: 1253–1256
- 97 Chen B, Selegue J P. Separation and characterization of single-walled and multiwalled carbon nanotubes by using flow field-flow fractionation. *Anal Chem*, 2002, 74: 4774–4780
- 98 Peng H, Alvarez N T, Kittrell C, et al. Dielectrophoresis field flow fractionation of single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8396–8397
- 99 Phelan Jr F R, Bauer B J. Simulation of nanotube separation in field-flow fractionation (FFF). *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 4620–4635
- 100 Ziegler K J, Schmidt D J, Rauwald U, et al. Length-dependent extraction of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2005, 5: 2355–2359
- 101 Khripin C Y, Fagan J A, Zheng M. Spontaneous partition of carbon nanotubes in polymer-modified aqueous phases. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 6822–6825
- 102 Fagan J A, Khripin C Y, Silvera Batista C A, et al. Isolation of specific small-diameter single-wall carbon nanotube species via aqueous two-phase extraction. *Adv Mater*, 2014, 26: 2800–2804
- 103 Subbaiyan N K, Cambré S, Parra-Vasquez A N G, et al. Role of surfactants and salt in aqueous two-phase separation of carbon nanotubes toward simple chirality isolation. *ACS Nano*, 2014, 8: 1619–1628
- 104 Tang M S Y, Show P L, Lin Y K, et al. Separation of single-walled carbon nanotubes using aqueous two-phase system. *Sep Purif Technol*, 2014, 125: 136–141
- 105 Tang M S Y, Whitcher T J, Yeoh K H, et al. The removal of metallic single-walled carbon nanotubes using an aqueous two-phase system. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 3398–3402
- 106 Yang C M, An K H, Park J S, et al. Preferential etching of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameter by fluorine gas. *Phy Rev B*, 2006, 73: 075419

- 107 Zhang G, Qi P, Wang X, et al. Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction. *Science*, 2006, 314: 974–977
- 108 Zhang H, Liu Y, Cao L, et al. A facile, low-cost, and scalable method of selective etching of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a gas reaction. *Adv Mater*, 2009, 21: 813–816
- 109 Li P, Zhang J. Sorting out semiconducting single-walled carbon nanotube arrays by preferential destruction of metallic tubes using water. *J Mater Chem*, 2011, 21: 11815–11821
- 110 Maehashi K, Ohno Y, Inoue K, et al. Chirality selection of single-walled carbon nanotubes by laser resonance chirality selection method. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 858
- 111 Huang H, Maruyama R, Noda K, et al. Preferential destruction of metallic single-walled carbon nanotubes by laser irradiation. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7316–7320
- 112 Song J W, Seo H W, Park J K, et al. Selective removal of metallic SWNTs using microwave radiation. *Curr Appl Phys*, 2008, 8: 725–728
- 113 Zhang Y, Zhang Y, Xian X, et al. Sorting out semiconducting single-walled carbon nanotube arrays by preferential destruction of metallic tubes using xenon-lamp irradiation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 3849–3856
- 114 Collins P G, Hersam M, Arnold M, et al. Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 3128–3131
- 115 Jin S H, Dunham S N, Song J, et al. Using nanoscale thermocapillary flows to create arrays of purely semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 2013, 8: 347–355
- 116 Jiang Y, Xiong F, Tsai C L, et al. Self-aligned Cu etch mask for individually addressable metallic and semiconducting carbon nanotubes. *ACS Nano*, 2014, 8: 6500–6508
- 117 Hong G, Zhou M, Zhang R, et al. Separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotube arrays by “scotch tape”. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6819–6823
- 118 Hu Y, Chen Y, Li P, et al. Sorting out semiconducting single-walled carbon nanotube arrays by washing off metallic tubes using SDS aqueous solution. *Small*, 2013, 9: 1306–1311

Separation methods of single-walled carbon nanotubes

LIU Dan & ZHANG Jin

Center for Nanochemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) can be classified into a variety of different structural types according to their length, diameter, conductive properties, chirality and symmetry. Different structural types of SWCNTs possess different physical properties, including light, heat, electronic, magnetism and reactivity. To obtain SWCNTs with homogeneous structure, numerous separation methods have been developed, including density-gradient centrifugation, covalent modification, non-covalent modification, electrophoretic separation, chromatography, field-flow fractionation, extraction, etching metallic carbon nanotubes based on the heating effect of current, tape separation and washing. According to the structural features of SWCNTs, the results of separation can be divided into five levels, followed by length, diameter, conductive properties, chirality and symmetry. The focus of the present study is on the separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes, because semiconducting SWCNTs that have a band gap, small size and ultra-high carrier mobility perform well in nanoelectronics and are expected to eventually replace silicon-based devices. The separation of chiral carbon nanotubes and enantiomers are new research directions; considerable progress has recently been made in separation of chiral carbon nanotubes, whereas the separation of enantiomers is in the initial stage. This article describes the separation methods for SWCNTs from the viewpoint of the five levels. The advantages and disadvantages of different separation methods are analyzed.

single-walled carbon nanotubes, length, diameter, conductive properties, chiral, enantiomer, separation method

doi: 10.1360/N972014-00597